

## XP-002254877

AN - 1980-04251C [25]

A - [001] 011 04- 398 512 551 556 567 569 609 678 720

CPY - TOKN-N

DC - A14 A81 M24

FS - CPI

IC - C22B1/24 ; C22B23/00

KS - 0231 2506 2559 2617 2631 2682 2857

MC - A10-E09B A12-W12D M25-A02 M27-A01

PA - (TOKN-N) TOKYO NICKEL KK

PN - JP54153722 A 19791204 DW198003 000pp

- JP56049983B B 19811126 DW198152 000pp

PR - JP19780062740 19780524

XIC - C22B-001/24 ; C22B-023/00

AB - J54153722 In the prodn. of briquettes from Ni oxide ore powders, PVA soln. having a viscosity 7000 plus-or-minus 1000 cps (at 20 degrees C) is added as a binder. Pref. PVA 10-30% soln. is added into Ni oxide ore powder having grain size <10 mesh. The mixt. is briquetted to green pellets in the briquetting machine with a pressure of 50-150 Kg/cm<sup>2</sup> and the green pellets are dried at 150-180 degrees C for about 50 min. The amt. of PVA soln. added to the Ni oxide ore powder is >1.0%.

- It is not necessary to crush the Ni oxide ore to a very fine powder. The green pellets have high strength (>3 Kg/cm<sup>2</sup>), and the compression strength and drop strength of dried pellets are increased (e.g. to >150 Kg/cm<sup>2</sup> and >2 m height, respectively). The pellets are used as Ni source in stainless steel prodn.

AW - POLYVINYL ALCOHOL PELLET

AKW - POLYVINYL ALCOHOL PELLET

IW - NICKEL OXIDE BRIQUETTE PRODUCE PVA SOLUTION BIND BRIQUETTE HIGH STRENGTH NICKEL SOURCE STAINLESS STEEL PRODUCE

IKW - NICKEL OXIDE BRIQUETTE PRODUCE PVA SOLUTION BIND BRIQUETTE HIGH STRENGTH NICKEL SOURCE STAINLESS STEEL PRODUCE

NC - 001

OPD - 1978-05-24

ORD - 1979-12-04

PAW - (TOKN-N) TOKYO NICKEL KK

TI - Nickel oxide briquette prodn. using PVA soln. as binder - giving briquettes of high strength, used as nickel source in stainless steel prodn.

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—153722

①Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 22 B 23/00

識別記号 ②日本分類  
1 0 1 10 J 21

庁内整理番号  
7109—4K

④公開 昭和54年(1979)12月4日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤酸化ニッケルの団鉱方法

①特 願 昭53—62740  
②出 願 昭53(1978)5月24日  
⑦発 明 者 安部勝  
同 松阪市川井町字草入362—122  
石山晴雄

松阪市川井町字草入362—121  
⑧発 明 者 水上徹  
松阪市川井町字草入362—143  
⑨出 願 人 東京ニッケル株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1  
番1号  
⑩代 理 人 弁理士 中村穂 外 4 名

明 細 書

1 発明の名称 酸化ニッケルの団鉱方法

2 特許請求の範囲

粉粒状酸化ニッケルにポリビニルアルコールを  
結合剤とし、ポリビニルアルコールの10～30  
重量部の水溶液で粘度7,000±1,000cPs(20℃)  
のものを1重量部以上添加して混練し、この混合  
物を加圧成形して得られる生ブリケットを加熱乾  
燥することを特徴とする酸化ニッケルの団鉱方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は平炉、転炉、電気炉、AOD炉、VOD  
炉等の溶解炉でステンレス鋼などの特殊鋼を製  
造する場合、ニッケル源として使用される酸化ニ  
ッケルの団鉱方法に関するものである。

酸化ニッケルはフェロニッケルよりも安価であ  
り、質面的にも豊富で原料供給の地からも長期  
的に安定しており、将来性の大きいニッケル源で  
あるばかりでなく酸化ニッケルの使用によつて溶  
解炉に塵埃が持ち込まれるため吹融時間の減少と  
それに伴う燃費原単位の上昇が期待できるほか、  
炭素、リン等の不純物成分が少ないために成分調  
整が容易であり、脱炭、脱リン等の工程が省略さ  
れる利点を有し、さらには酸化ニッケルの冷却効  
率により炉材としても効率よく使用できるなど幾  
多の長所を有している。

一方、酸化ニッケルは粉粒状であるため、溶解  
炉に投入するまでの運搬過程でこぼれ残り、飛散  
したり、炉に投入された集塵装置に吸引される等  
の損失のおそれがあるほか、溶解炉に新たな投入

設備を設けるために金額的にも多大な損失となるばかりでなく、取扱い上<sup>からも難点</sup>の多いなどの欠点を有し、そのためこれらの欠点を解消するためには固形化が必要である。

従来、酸化ニッケルを結合剤をもつて造粒することは既に知られている(特開昭52-115715号)が、この造粒を拘る方法は結合剤として珪素と生石灰(CaO)粉末を用い、酸化ニッケルを100メッシュ以下に微粉砕し、これに前記結合剤を混合して造粒し、荷重で300~500kg/cm<sup>2</sup>の成形圧力にて加圧成形して生ブリケットを得るものである。然しこの造粒方法には下記の如き欠点が考えられる。即ち

1. 酸化ニッケルを微粉砕する装置及び集塵設備が必要であり、このための工費が増える。
2. 結合剤が珪素と生石灰粉末の2種類であるため造粒に時間を要し、結合剤と酸化ニッケルとが均一に混合し難い。
3. 成形圧力が300~500kg/cm<sup>2</sup>と高いため、成形機のロール部分が摩耗し易い。

インプラレン無水マレイン酸共重合体を使用する場合は、10%水溶液を0.5重量%程度の使用で成形性は良好であり、生ブリケットの圧強強度及び乾燥後の圧強強度共にポリビニルアルコールを使用したブリケットと同等の値を示すがポリビニルアルコールに比し高価である。

アスファルトを使用する場合は、140~170℃の温度で溶解する必要があり、温度が下がると性状が固結となる。また成形する場合も温度を保持しておかなければ成形困難であり、さらに有害な不純物を含有するなどの缺點が多いため、酸化ニッケルの結合剤としては不良である。

カルゴキシルノナールセルローズを使用する場合は、性状は容易であり、成形性も良好であるが、乾燥後の強度が不足しポリビニルアルコールに比して高価である。またカルゴキシルノナールセルローズにはナトリウムが含まれており、炉材に対して有害であるため、酸化ニッケルの結合剤としては不良である。

本発明においては前記技術的背景において上記

4. 常温で加圧成形して生ブリケットを得るため、脱水性に時間を要し、圧強強度の増加にも数日を必要とする。

5. 生ブリケットを長期間放置しておくと、生石灰の風化作用により強度が低下すると共にガス発生原因となる。

このほか、造粒用結合剤として従来公知の各種珪素系結合剤を酸化ニッケルの造粒に使用する場合について述べると、これ又下記の如き欠点を有する。

即ち、

ペントナイトを使用する場合は、珪酸( $\text{SiO}_2$ )を58~73%含んでおり、珪酸の相変遷で不純物となるばかりでなく鋼に有害である。成形性は良好であり、強度も充分であるが、上記の理由により酸化ニッケルの結合剤としては不良である。

水ガラスを使用する場合は、珪酸( $\text{SiO}_2$ )を28~38%含んでおり、ペントナイトと同様に溶解時の複雑過程で不純物となるばかりでなく鋼に有害となる。また水ガラスは成形性が悪く固形化しにくい。

のこれら欠点を解消し、かつ有効に用いられ得る結合剤として下記に示す諸条件が必要であるとの知見を得た。即ち

- (a) 酸化ニッケルを微粉砕しないで造粒できる結合剤であること。
- (b) 性状が容易ででき、結合剤と酸化ニッケルとが均一に混合できる結合剤であること。
- (c) 成形機のロール部分の摩耗を防ぐために、低成形圧力で成形できる結合剤であること。
- (d) 成形作業が常温ででき、成形物の乾燥が容易に短時間でなし得ること。
- (e) 乾燥した成形物が溶解、貯蔵に充分な強度を有し、長期間保存しても強度が低下しないこと。
- (f) 溶解時の複雑過程で不純物となる成分を含まず、炉材に対して有害でないこと。
- (g) 結合剤の消費が少量であり、単価も安く容易に入手でき有害な成分を含まないこと。

本発明はこれら上記(a)~(g)の諸条件を充分に満足する結合剤を用いて溶解炉で特殊鋼を製造する際にニッケル源として有効に使用し得る酸化ニッ

ケルの樹脂の製造方法を提供しようとするもので、粉粒状酸化ニツケルをポリビニルアルコールを配合剤とし、ポリビニルアルコールの10〜30重量部の水を溶媒で粘度 $7,000 \pm 1,000 \text{ cps}$  (20℃)のものを1重量部以上添加して混練し、この混合物を好ましくは成形圧力 $50 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ の範囲で加圧成形し、でき生ブリケットを加熱乾燥してブリケットを得ることを特徴とするものである。

以下本発明の詳細について説明する。

酸化ニツケルは10ミシユ以下の粉粒体であり、粒度分布範囲が比較的狭く、また非常に固く、個々の粒子が球状であり可塑性がないためにその端では成形できない。そのため本発明者らは種々の結核剤について実験を繰り返した結果、上記の諸条件を満足して、常温で流動性、粘結性があり、酸化ニツケルを粉砕粉しなくても低成形圧力で成形でき、水に容易に溶解でき加熱乾燥することによつて耐水性を保ち、少量の使用で運動、貯蔵に支障のない強度をもつ配合剤としてポリビニルア

ルコールが最適であることを確かめた。

ポリビニルアルコールは界面に凹凸を有する酸化ニツケルの粉粒の各表面にポリビニルアルコールの膜を形成し、この膜により酸化ニツケル粒間を強固に融合するばかりでなく、酸化ニツケル粒の凹凸によりポリビニルアルコールが粒の表面に密着するため、より強固な結合が生ずるものと考えられる。このようにポリビニルアルコールは膜がすぐれており、また酸化ニツケルの形状が凹凸のある粉粒であるため、酸化ニツケルの結合剤として極めて好適である。

本発明においては斯る結合剤を使用することにより常圧で取り扱いに支障のない強度を有する生ブリケットを得、またこの生ブリケットを加熱乾燥することによつて運動、貯蔵に支障のない強度を有するブリケットを生産することができる。

この場合、ポリビニルアルコール水溶液の濃度は、細分ケン化型、完全ケン化型、いずれのものでも粘度 $7,000 \pm 1,000 \text{ cps}$  (20℃)になるような濃度を選ぶが、結果として10〜30部の濃

度となる。又酸化ニツケルとの配合割合はそのポリビニルアルコール水溶液を1重量部以上とする。本来、ブリケットの必要強度としては生ブリケットの場合、圧縮強度で $3 \text{ kg/cm}^2$ 以上、乾燥後のブリケットの場合、圧縮強度で $150 \text{ kg/cm}^2$ 以上、落下強度で2mの高さから10mm厚の鉄板上に自然落下しても破壊しない強度が必要である。

例1図は粉粒状酸化ニツケルに細分ケン化型ポリビニルアルコール(ケン化度88モル%)の30重量部を溶媒で粘度 $7,000 \text{ cps}$ のものを配合し、常温で $150 \text{ kg/cm}^2$ の成形圧力で加圧成形した場合の生ブリケットの圧縮強度を、ポリビニルアルコール水溶液の配合量を変化させて測定したものである。例1図に示すように圧縮強度は配合剤が増加するに従つて増加し、1.0重量部以下の配合量では溶剤量が不足し強度が低下している。一方2.0重量部以上の配合量では混合物がベトつき、原料の混れが悪くなつて成形機ロールへの供給不足となり成形不充分となる。従つてポリビニルアルコール水溶液は1.0〜2.0重量部の配合量

が望ましい範囲である。

粘度については、 $8,000 \text{ cps}$ 以上になると、混合物がベトつき、流動性が悪くなるとともに成形時の混れが悪くなつて成形不充分となる。又 $6,000 \text{ cps}$ 以下で使用するると粘結性が悪く、生ブリケットの強度が低下するため、 $7,000 \pm 1,000 \text{ cps}$ の粘度範囲で使用する。

成形圧力については $50 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ が成形可能な範囲であるが、酸化ニツケルの高い粘結性による成形時のロール部分の摩耗という観点からみると例2図に示すように単位量の少ない低成形圧力のほうが好ましい。一方、例3図に示すように成形圧が高くなるに従つて生ブリケットの圧縮強度は増加しているが、成形圧力が $50 \text{ kg/cm}^2$ 以下では生ブリケットの強度が不足して破壊しやすいため、 $50 \text{ kg/cm}^2$ 以上の成形圧力が必要である。

又乾燥については自然乾燥でも充分な強度が得られるが $150 \sim 180^\circ\text{C}$ で50分間加熱乾燥すると圧縮強度は $150 \text{ kg/cm}^2$ 以上となり、また2mの高さから10mm厚の鉄板上に落下しても破壊

しない強度となる。温度を $180^{\circ}\text{C}$ 以上にあげて乾燥するとポリビニルアルコールが分解し、強度が低下する。乾燥時間と圧縮強度との関係については図4図に示すように $150^{\circ}\text{C}$ で50分間加熱乾燥すると圧縮強度は $150\text{ kg/cm}^2$ 以上となる。

次に実施例をあげて本発明方法を具体的に説明する。

実施例1

下記第1表に示す組成分析を有する酸化ニッケル水素化物88モル%、重合度500の部分ケン化ポリビニルアルコール水溶液(濃度30%)を2重量%添加して5分間乾燥し、ついでブリケットマシンにより板状圧力 $50\text{ kg/cm}^2$ で $28\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ のブーモンド型に成形した後、 $150^{\circ}\text{C}$ で50分間加熱乾燥することにより酸化ニッケルブリケットを製造した。このブリケットの圧縮強度は $150\text{ kg/cm}^2$ 以上(本座式圧縮試験機による)であった。また落下強度は2mの高さから10mm厚の鉄板上に落下しても破壊しない強度であった。使用した粉粒状酸化ニッケル及び生

成、酸化ニッケルブリケットの化学成分は下記第2表の通りであった。

第1表 酸化ニッケルの組成分析

| 組成     | 10-20 | 20-30 | 30-35 | 35-70 | 70-100 | 100 |
|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-----|
| 酸化ニッケル | 3.6   | 6.20  | 28.5  | 0.8   | 0.1    |     |

第2表 粉粒状酸化ニッケル及び酸化ニッケルブリケットの化学成分(%)

| 成分          | Ni    | Co   | Cu   | Fe   | S     | C    |
|-------------|-------|------|------|------|-------|------|
| 粉粒状酸化ニッケル   | 75.78 | 0.87 | 0.64 | 0.30 | 0.015 | -    |
| 酸化ニッケルブリケット | 75.02 | 0.84 | 0.61 | 0.30 | -     | 0.22 |

## 実施例2

上記図1に示す粒度分布の酸化ニッケルピクテン化度88モル%、重合度1700の部分ケン化型ポリビニルアルコール水溶液(濃度14%)を、重質硫酸を加して5分間加熱し、ついでブリクettマシンにより成形圧力150kg/cm<sup>2</sup>で28mm×20mm×1/32のアーモンド型に成形した後、150℃で50分間加熱乾燥することにより酸化ニッケルブリクettを製造した。このブリクettの圧潰強度及び落下強度は前記実施例1と異ならなかった。

## 実施例3

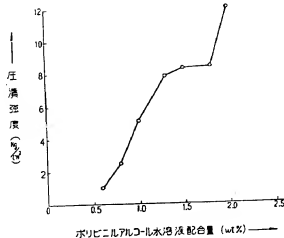
上記図1に示す粒度分布の酸化ニッケルピクテン化度99モル%、重合度1700の完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液(濃度10%)を、重質硫酸を加して5分間加熱し、ついで前記実施例1、2と同様に成形、加熱乾燥して酸化ニッケルブリクettを製造した後、このブリクettの圧潰強度及び落下強度は前記実施例1、2と異ならなかった。

以上詳述したように本発明によれば、平炉、電気炉、転炉、AOD炉、VOD炉等の溶融炉でステンレス鋼等の特殊鋼を製造する際に、運搬、貯蔵にすぐれた圧潰強度、落下強度を有し、精錬過程において不利となる成分を含まないニッケル団塊を、作業性よくかつ安価に得ることができる。

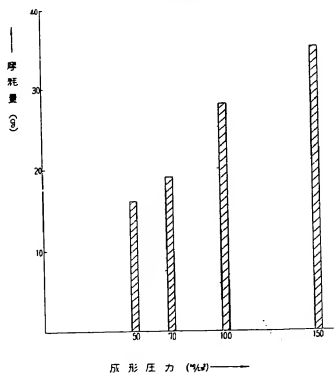
4図面の簡単な説明

添付図面において第1図はポリビニルアルコール水溶液の配合量と生ブリクett圧潰強度との関係、第2図は成形圧の変化によるロール消耗量(酸化ニッケル処理量/トン: ポリビニルアルコール水溶液添加量2重量%; ロール材質S55C)の変化、第3図は成形圧の変化による生ブリクettの圧潰強度(ポリビニルアルコール水溶液添加量2重量%)の変化、第4図は乾燥時間による圧潰強度(ポリビニルアルコール水溶液添加量2重量%; 加熱温度150℃)の変化を示す。

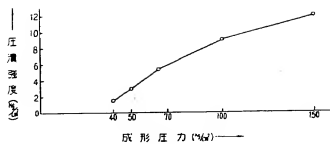
第1図



第2図



第3図



第4図

